

## Ätzpasten für Siliziumoberflächen und -schichten

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ätzmedien in Form von Ätzpasten zum ganzflächigen und selektiven Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten sowie deren Verwendung.

### Stand der Technik

Siliziumoberflächen und -schichten werden in der Photovoltaik-, Elektronik- und Halbleiterindustrie oft nasschemisch in Tauchbädern geätzt. Diese ganzflächige Ätzung kann dabei entweder im sauren (isotrope Ätzung) oder im alkalischen Medium (anisotrope Ätzung) erfolgen. Im Säuren werden häufig Mischungen von Flusssäure und Salpetersäure, im Alkalischen starke Basen wie Natronlauge, Kalilauge, Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH), usw. verwendet.

Um neben der ganzflächigen Ätzung (z.B. Polierätze, Texturätze) definierte, feine Ätzmuster/ -strukturen (z.B. für vergrabene Strukturen) zu erzeugen, sind vor dem eigentlichen Ätzschritt materialintensive, zeit- und kostenaufwendige Prozessschritte notwendig wie z.B. der dem Fachmann bekannte fotolithografische Maskierungsprozess.

Bei einem solchen Maskierungsprozess geht man von einem Siliziumwafer aus. Auf diesem wird durch thermische Oxidation eine dichte Oxidschicht erzeugt und wie folgt strukturiert.

Durch Beschichtung mit einem Photoresist, Trocknen, Belichten mit UV-Licht und einer Photomaske, und anschließendem Entwickeln, wird das Oxid an den gewünschten Stellen freigelegt und danach mit Flusssäure entfernt. Anschließend wird der noch verbleibende Photoresist beispielsweise mit einem Lösungsmittel entfernt („gestrippt“). Der so mit einer Oxidmaske versehene Si-Wafer kann nun in einer starken Base, wie z.B. 30%ige KOH, selektiv an den Stellen geätzt werden, die nicht vom Oxid bedeckt werden. Die Oxidmaske ist gegenüber der Base beständig. Nach erfolgter selektiver Ätzung des Siliziums wird die Oxidmaske meist mit Flusssäure wieder entfernt.

Solche lithografischen Verfahren werden in der industriellen Solarzellenherstellung aus Kostengründen nicht angewendet [1]. Das selektive Strukturieren/Öffnen der Siliziumoberfläche bzw. -schicht ist jedoch durch folgende Prozessführung notwendig.

5

Im Herstellprozess einer Standard-Siliziumsolarzelle wird auf einem p-dotierten Wafer durch z.B. eine Gasdiffusion im  $\text{POCl}_3$ -Ofen der für den fotoelektrischen Effekt notwendige p-n-Übergang gebildet. Dabei entsteht um den gesamten Wafer eine ca. 500 nm dicke, n-dotierte Siliziumschicht, die für die spätere photovoltaische Anwendung partiell geöffnet/aufgetrennt werden muss.

10

Diese Öffnung kann mechanisch, durch Laser-cutting oder Trockenätzverfahren wie das Plasmaätzen erfolgen.

15

Die Nachteile der mechanischen Auftrennung, z.B. des Abschleifens der Zellkanten im letzten Schritt des Herstellprozesses (nach der Metallisierung), bestehen in erheblichen Materialverlusten an Silizium (und Metallpaste), dem mechanischen Stress und der Erzeugung von Kristalldefekten in der Solarzelle.

20

Das Plasmaätzen erfolgt mit fluorierten Kohlenwasserstoffen, z.B. mit  $\text{CF}_4$ - oder  $\text{C}_2\text{F}_6$ - Gas in teuren Vakuumanlagen. Dabei werden die Zellen vorher gestapelt und in der Plasmaätzanlage an den Zellkanten geätzt. In diesem Prozess kommt es zu erheblichen Handlingsproblemen beim Stapeln und zu hohen Wafer-Bruchraten. Diese technologischen Probleme werden sich zukünftig noch verschärfen, da man bestrebt ist, auf Grund hoher Materialkosten immer dünnere polykristalline Silizium-Ausgangssubstrate ( $< 200 \mu\text{m}$ ) gegenüber den heute üblichen Substratdicken von 250-330  $\mu\text{m}$  zu verwenden.

25

30

Das Auftrennen des p-n-Übergangs per Laser ist, bedingt durch die notwendige lineare (XY) Bewegung der punktförmigen Laser-Quelle, ein zeitaufwendiges, den Durchsatz limitierendes Verfahren. Die Investitionskosten erheblich. Zudem werden lokale Kristalldefekte erzeugt.

35

In den gegenwärtig nur im Labormaßstab entwickelten und angewendeten teuren Verfahren zur Erzeugung eines selektiven Emitters wird die bereits oben beschriebene lithografische Oxidmaskierung angewendet. Das Oxid maskiert den Wafer so, dass die Bereiche, auf denen später die Kontakte liegen, frei bleiben. Der maskierte Wafer wird einer Phosphordiffusion unterzogen und in den nicht maskierten Bereichen  $n^{++}$ -dotiert. Nach der Entfernung der Oxidmaske wird der gesamte Wafer  $n^{+}$ -dotiert [2].

Dadurch erhält man einer Solarzelle mit selektivem Emitter, d.h. mit 2-3  $\mu\text{m}$  tiefen, hochdotierten  $n^{++}$ -Bereichen (Bereiche ohne Oxidmaske und später unter den Kontakten liegend) einer Dotierkonzentrationen von ca.  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  und einem flachen (0.5-1  $\mu\text{m}$ )  $n^{+}$ -dotierten Emitter über die gesamte Solarzelle mit einer Dotierkonzentration von ca.  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Alternative zur Lithografie ist die Nutzung der siebgedruckten Kontaktlinien als Ätzmaske. Es wird sowohl das nasschemische als auch das plasmachemische Ätzen in der Literatur beschrieben. Nachteilig sind beim Dip (Tauchen) der siebgedruckten Solarzelle in eine Mischung aus  $\text{HF}/\text{HNO}_3$  - neben dem beabsichtigten Siliziumabtrag zwischen den Kontaktlinien - der Angriff des Siliziums unter den Kontaktlinien und die Ätzschäden in den Metallkontaktlinien selbst. Dadurch kommt es zur rapiden Verschlechterung des Füllfaktors [3].

Das plasmachemischen Ätzen (Reactive Ion Etching, RIE) erfolgt mit Gasen wie z.B.  $\text{SF}_6$  bzw.  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  in teuren Vakuumanlagen und unter erheblichen technologischen Optimierungsaufwand des Prozesses [4], [5], [6].

Neben der Bildung des selektiven Emitters wird dabei die Siliziumoberfläche auf der Emitterseite so strukturiert (aufgerauht, „texturiert“), dass sich das Antireflexionsverhalten der Solarzelle verbessert.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein kostengünstigeres Verfahren mit weniger Materialverlusten für das Öffnen des p-n Übergangs in Solarzellen zu finden.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher auch, ein einfaches, kostengünstiges, in der Solarzellenindustrie durchführbares Verfahren zur Verfügung zu stellen, durch das Siliziumoberflächen selektiv zur Erzeugung von Emittlern und zur Verbesserung des Antireflexionsverhaltens geätzt werden können. Gleichzeitig ist es Aufgabe der vorliegenden
- 10 Erfindung, dazu ein preiswertes Ätzmittel zur Durchführung des Ätzverfahrens zur Verfügung zu stellen.

- Die Aufgabe wird insbesondere durch ein Ätzmedium zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten in Form einer verdickten, alkalischen Flüssigkeit erfüllt, wobei der Ätzprozess in der alkalischen, Lösungsmittel enthaltenden Flüssigkeit erfolgt.
- 15

- Die Lösung der vorliegenden Aufgabe erfolgt daher durch die Bereitstellung einer kostengünstigen Ätzpaste, die sich schnell und selektiv, z.B. mit einem Siebdrucker oder einem Dispenser, auf die zu ätzenden Stellen aufbringen lässt und somit zum einen den Ätzchemikalienverbrauch und zum anderen den Materialverlust an der Solarzelle wesentlich minimiert.
- 20

- 25 Neben dem beschriebenen Öffnen des p-n-Übergangs einer Solarzelle wird durch das selektive Ätzen von Silizium mit einer Ätzpaste die Erzeugung eines selektiven (auch zweistufigen) Emitters in der Massenproduktion und die Verbesserung des Antireflexionsverhaltens der Solarzelle ermöglicht.

- 30 Damit unterscheidet sich die vorliegende Erfindung von Verfahren, in denen eine alkalische viskose Salzlösung auf z.B. Keramikteile aufgetragen und getrocknet wird (Lösungsmittel verdampft), und der eigentliche Ätzprozess in der alkalischen Schmelze bei 300-400 °C erfolgt [7].
- 35

Es handelt sich bei der vorliegenden Erfindung um ein druckfähiges und dispensierfähiges Ätzmedium in Form einer Ätzpaste, welche

a. mindestens ein Lösungsmittel

b. Verdickungsmittel und

5 c. gegebenenfalls Additive wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittler enthält, und bei Temperaturen von 70 bis 150 °C wirksam ist und/oder gegebenenfalls durch Energieeintrag aktivierbar ist.

10 Dieses Ätzmedium enthält als ätzende Komponente eine organische oder anorganische Base in einer Konzentration von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 48 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge.

15 Als ätzende Komponente ist mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Ethanolamin, Ethylendiamin, Tetraalkylammoniumhydroxid enthält oder eines der Gemische Ethylendiamin/ Brenzcatechin, Ethanolamin/Gallussäure einsetzbar.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Ätzmedien, welche ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Wasser, iso-Propanol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykole, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Glycerin, 1,5 Pentandiol, 25 2-Ethyl-1-hexanol oder deren Gemische, oder ausgewählt aus der Gruppe Acetophenon, Methyl-2-hexanon, 2-Octanon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone, 1-Methyl-2-pyrrolidon, Ethylenglycolmonobutylether, Ethylenglycolmonomethylether, Triethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Carbonsäureester wie [2,2-Butoxy-(Ethoxy)]-Ethylacetat, Propylencarbonat als solche oder im Gemisch in einer Menge von 30 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mediums enthalten.

35 Weiterhin ist in erfindungsgemäßen Ätzmedien ein Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Hydroxylalkylguar, Xanthan Gum,

- Cellulose und/oder Ethyl-, Hydroxylpropyl-, Hydroxylethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Natrium-Carboxymethylhydroxylethylcellulose, Homopolymere oder Copolymere auf der Basis funktionalisierter Vinyleinheiten der Acrylsäure, Acrylate, und Alkylmethacrylate (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) einzeln oder im Gemisch in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Ätzmediums enthalten.
- 5
- 10 Neben diesen Komponenten können Additive, ausgewählt aus der Gruppe Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, und Haftvermittler in einer Menge von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge enthalten sein.
- 15
- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten, in dem ein erfindungsgemäßes Ätzmedium ganzflächig oder gemäß der Ätzstrukturvorlage gezielt nur an den Stellen der Oberfläche, an denen eine Ätzung erwünscht ist, aufgetragen wird und nach einer Einwirkzeit von 30 s bis 5 min wieder entfernt wird.
- 25
- Erfindungsgemäß wirkt das Ätzmedium bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 150 °C ein. Gegebenenfalls erfolgt eine Aktivierung durch Energieeintrag, vorzugsweise durch IR-Strahlung.
- 30
- Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Ätzmedium durch ein Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet- oder manuelles Druckverfahren oder in einer Dispensiertechnik auf die zu ätzende Oberfläche aufgebracht. Nach der Einwirkzeit und erfolgter Ätzung wird Ätzmedium mit einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch abgespült.
- 35
- Die erfindungsgemäßen Ätzmedien können verwendet werden in der Photovoltaik, Halbleitertechnik, Hochleistungselektronik, insbesondere zur Herstellung von Photodioden, Schaltkreisen, elektronischen Bauelementen oder zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -

schichten zur Trennung des p-n Übergangs in Solarzellen. Sie können zudem verwendet werden zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten zur Herstellung eines selektiven Emitters für Solarzellen, zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten von Solarzellen zur Verbesserung des Antireflexionsverhaltens, zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten in einem Verfahren zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und deren Schaltkreisen, oder zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten in einem Verfahren zur Herstellung von Bauelementen der Hochleistungselektronik.

### Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist es, Halbleiteroberflächen und -schichten, insbesondere Siliziumoberflächen und -schichten mit Ätzpasten ganzflächig zu ätzen oder selektiv zu strukturieren. Eine für die Übertragung der Ätzpaste auf die zu ätzende Fläche geeignete Technik mit hohem Automatisierungsgrad und Durchsatz ist die Druck- und Dispensiertechnik. Insbesondere die Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet-Druckverfahren und das Dispensierverfahren sind dem Fachmann bekannt. Ein manuelles Auftragen, z.B. mit einem Pinsel/Auftragrolle, ist ebenfalls möglich.

In Abhängigkeit von der Sieb-, Schablonen-, Klischee-, Stempelgestaltung bzw. Patronen- oder Dosiergerät-Ansteuerung ist es möglich, die erfindungsgemäß beschriebenen Ätzpasten ganzflächig bzw. gemäß der Ätzstrukturvorlage selektiv nur an den Stellen aufzutragen, an denen eine Ätzung erwünscht ist. Sämtliche Maskierungs- und Lithografieschritte entfallen hierbei.

Es können damit Strukturierungsverfahren mit aufwendigem Maskieraufwand oder Verfahren wie die Laserstrukturierung wesentlich verkürzt und billiger ausgeführt bzw. technologisch stör anfällige Verfahren, wie das Plasmaätzen, durch die Druck- und Dispensiertechnik abgelöst werden. Zudem kann der Ätzprozess hinsichtlich des Ätzchemikalienverbrauchs wesentlich reduziert werden, da die Ätzpaste nur an den zu ätzenden Stellen aufgetragen wird.

Insbesondere bei der Trennung des p-n Übergangs in der Silizium-Solarzellenherstellung können durch den Einsatz von Ätzpasten folgende Vorteile erzielt werden:

- 5
- Verzicht auf teure Plasmaätzanlagen
  - Senkung der dabei auftretenden hohen Bruchraten der Zellen
  - Minimierung des hohen Materialverlusts beim mechanischen Trennen
  - Vermeidung von Oberflächendefekten

10 Bei der Erzeugung des selektiven Emitters mit Ätzpasten kann ebenfalls auf Oxidmaskierung und teures Plasmaätzen verzichtet werden. Durch den selektiven Auftrag der Ätzpaste wird zudem die Unterätzung der Kontaktbereiche vermieden. Da keine Maskierung, auch nicht durch siebgedruckte Metallkontaktlinien erforderlich ist, sind Ätzschäden an

15 den Kontakten ausgeschlossen.

Außerdem ist festzustellen, dass im Gegensatz zu bisher angewandten photolithographischen, plasmachemischen und lasertechnischen Ver-

20 fahren mit der erfindungsgemäßen Ätzpaste die Erzeugung eines selektiven Emitters und die Verbesserung des Antireflexionsverhaltens wesentlich kürzer und einfacher gestaltet werden können. Die Wafer werden gleichmäßig über die gesamte Oberfläche  $n^{++}$ -dotiert. Die Bereiche zwischen den Kontakten werden durch die Ätzpaste abgeätzt, somit  $n^{+}$ -dotiert und in ihrem Antireflexionsverhalten verbessert. Mehrere

25 Verfahrensschritte werden damit eingespart.

Der Ätzvorgang findet vorzugsweise mit Energieeintrag, z.B. in Form von Wärmestrahlung (IR-Lampe) oder per Heizplatte statt. Nach erfolgter Ätzung werden die Ätzpasten von der geätzten Fläche mit einem

30 geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgespült.

Die Ätzdauer kann je nach Anwendungszweck, gewünschter Ätztiefe und/oder Kantenschärfe der Ätzstrukturen sowie der eingestellten Ätztemperatur zwischen einigen Sekunden und mehreren Minuten betragen.

35



Die Ätzpasten setzen sich zusammen aus:

- ätzenden Komponenten
- Lösungsmitteln
- 5 • Verdickungsmitteln
- gegebenenfalls Additive wie z.B. Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittler

10 Um die Halbleiterelemente der 4. Hauptgruppe des Periodensystems wie Silizium zu ätzen, werden starke Laugen verwendet [7]. Die Ätzwirkung der erfindungsgemäß beschriebenen Ätzpasten beruht daher auf dem Einsatz von alkalischen, Silizium-ätzenden Lösungen.

15 Saure Ätzpasten auf HF- bzw. Fluoridbasis - wie sie für Oxide beschrieben werden [8], [9] - zeigen keine Ätzwirkung auf Silizium.

20 In den erfindungsgemäß beschriebenen Ätzpasten können als alkalische Ätzkomponenten wässrige Lösungen aus anorganischen Laugen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak oder organisch basierende, alkalische Ätzmischungen wie Ethylendiamin/Brenzcatechin, Ethanolamin/Gallussäure, Tetraalkylammoniumhydroxid oder Kombinationen aus beiden verwendet werden.

25 Der Anteil der eingesetzten Ätzkomponenten liegt in einem Konzentrationsbereich von 2 - 50 Gew %, bevorzugt 5 - 48 Gew %, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste. Besonders bevorzugt sind solche Ätzmedien, in denen die Ätzkomponenten in einer Menge von 10 - 45 Gew.-% enthalten sind. Insbesondere geeignet sind Ätzmedien, in denen die Ätzkomponente(n) in einer Menge von 30 - 40 Gew %, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste enthalten ist (sind), da für  
30 solche Ätzmedien Ätzraten gefunden wurden, die eine vollständige Öffnung des p-n Übergangs und einen hohen Durchsatz ermöglichen, dabei gleichzeitig eine hohe Selektivität zeigen.

35 Die Ätzkomponenten sind in den Ätzpasten bei 70-150 °C wirksam. Auf Siliziumoberflächen und -schichten wurden bei Temperaturen unter

100 °C Ätztiefen unter 1 µm und bei Temperaturen über 100 °C Ätztiefen bis zu 2 - 3 µm erzielt.

5 Geeignete anorganische und/oder organische Lösungsmittel und/oder Mischungen aus diesen können sein:

- Wasser
- einfache oder mehrwertige Alkohole (z.B. iso-Propanol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykole, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Glycerin, 1,5 Pentandiol, 2-Ethyl-1-hexanol) oder deren Gemische
- Ketone (z.B. Acetophenon, Methyl-2-hexanon, 2-Octanon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon, 1-Methyl-2-pyrrolidon)
- Ether (z.B. Ethylenglycolmonobutylether, Ethylenglycolmonomethylether, Triethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonomethylether)
- Carbonsäureester (z.B. [2,2-Butoxy-(Ethoxy)]-Ethylacetat)
- Ester der Kohlensäure (z.B. Propylencarbonat)

20 Bevorzugt werden Wasser und Lösungsmittel aus der Gruppe der Ether und Ketone eingesetzt.

Als besonders gut geeignet hat sich Wasser erwiesen.

25 Der Anteil der Lösungsmittel liegt im Bereich von 10 - 90 Gew %, bevorzugt bei 15 - 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste. Als besonders geeignet haben sich Zusammensetzungen erwiesen, in denen Lösungsmittel in einer Menge von 55 -75 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste enthalten sind.

30 Die Viskosität der erfindungsgemäß beschriebenen Ätzpasten wird durch netzwerkbildende, in der flüssigen Phase quellende Verdickungsmittel eingestellt und lässt sich je nach gewünschtem Einsatzgebiet variieren.

35

Mögliche Verdickungsmittel sind vernetzte und unvernetzte Homopolymere und Copolymere, basierend auf Monomereinheiten wie funktionalisierte Vinyleinheiten, z.B. Acrylsäure, Acrylate, Alkylmethacrylate (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) und Hydroxylalkylguar, Xanthan Gum sowie Glukoseeinheiten, die  $\beta$ -glucosidisch verknüpft, d.h. Cellulose und/oder Cellulosederivate wie Celluloseether, insbesondere Ethyl-, Hydroxylpropyl-, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose und Salze des Glykolsäureethers der Cellulose, insbesondere Natrium-Carboxymethylcellulose. Die Verdicker können einzeln und/oder in Kombinationen mit anderen Verdickern eingesetzt werden. Bevorzugt werden Salze der Carboxymethylcellulose und vernetzte Acrylsäurepolymere als Verdickungsmittel eingesetzt. Als ganz besonders geeignet für diesen Zweck haben sich das Natriumsalz der Carboxymethylcellulose (Finnfix®) und vernetzte Acrylsäurehomopolymere (Carbomere®) erwiesen.

Der Anteil der Verdickungsmittel, der zur gezielten Einstellung des Viskositätsbereiches und zur Bildung einer druckfähigen oder dispensierfähigen Paste erforderlich ist, liegt im Bereich von 0,5 - 25 Gew.-%, bevorzugt 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste. Als besonders geeignet haben sich Zusammensetzungen erwiesen, in denen Verdickungsmittel in einer Menge von 1,5 - 6 Gew.-% enthalten sind.

Additive mit für den gewünschten Zweck vorteilhaften Eigenschaften sind Entschäumer, z.B. TEGO® Foamex N (Dimethylpolysiloxan), Thixotropiermittel z.B. BYK® 410 (modifizierter Harnstoff), Borchigel® Thixo2, Verlaufsmittel z.B. TEGO® Glide ZG 400 (Polyethersiloxan-Copolymer), Entlüfter z.B. TEGO® Airex 986 (Polymer mit Siliconspitze) und Haftvermittler z.B. Bayowet® FT 929 (Fluortensid). Diese können die Druck- und Dispensierfähigkeit der Ätzpaste positiv beeinflussen. Der Anteil der Additive liegt im Bereich von 0 - 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste.

Durch Versuche wurde gefunden, dass sowohl die Auswahl der zur Herstellung der Ätzmedien eingesetzten Komponenten als auch das Mengenverhältnis der Komponenten zueinander in den Ätzmedien von

erheblicher Bedeutung ist. Je nachdem, in welcher Weise die Ätzmedien auf die zu ätzende Fläche aufgebracht werden, ist das prozentuale Verhältnis der Komponenten zueinander anders einzustellen, da u. a. Viskosität und Fließfähigkeit, bzw. die sich einstellende Thixotropie erheblich durch die enthaltenen Mengen an Lösungsmittel und an Verdickungsmittel beeinflusst werden. Die enthaltenen Mengen an Lösungs- und Verdickungsmittel wiederum beeinflussen das Ätzverhalten. Je nach Art der Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren ist daher dem Fachmann möglich eine entsprechend angepasste Zusammensetzung des Ätzmediums auszuwählen.

### Anwendungsgebiete

Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Ätzpasten liegen in der:

- Solarzellenindustrie
- Halbleiterindustrie
- Hochleistungselektronik

Die erfindungsgemäßen Ätzpasten können überall dort eingesetzt werden, wo eine ganzflächige und/oder strukturierte Ätzung von Siliziumoberflächen oder -schichten gewünscht wird. So können ganzflächig oder selektiv einzelne Strukturen in eine Siliziumoberfläche oder -schicht bis in die jeweils gewünschte Tiefe geätzt werden.

Anwendungsgebiete sind z.B.:

- sämtliche Ätzschritte (gleichbedeutend mit Strukturierungsschritten), inklusive Oberflächenreinigung/-aufrauung an Siliziumoberflächen und -schichten, die zur Herstellung von optoelektrischen Bauelementen wie Solarzellen, Photodioden und dgl. führen, insbesondere sind dieses die Trennung des p-n-Übergangs in Siliziumsolarzellen und das partielle Entfernen dotierter Schichten (selektiver Emitter)

- sämtliche Ätzschritte an Siliziumoberflächen und -schichten, die zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und Schaltkreisen führen
- sämtliche Ätzschritte an Siliziumoberflächen und -schichten, die zur Herstellung von Bauelementen der Hochleistungselektronik (IGBT's, Leistungs-Thyristoren, GTO's, etc.) führen.

Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereiches der vorliegenden Erfindung liegen, jedoch nicht geeignet sind, die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

### **Beispiele**

#### **Beispiel 1**

40,0 g KOH  
59,0 g VE-Wasser  
1,5 g Ethylenglykolmonobutylether  
4,0 g Carbomer (Acrylsäurehomopolymer)

Die Chemikalien wurden in einem Becherglas eingewogen, gemischt, gelöst und das Verdickungsmittel unter Rühren zugegeben.

Die Abfüllung in Behälter erfolgt nach einer kurzen Standzeit. Diese Mischung ergibt eine Ätzpaste, mit welcher gezielt z.B. Siliziumoberflächen und -schichten ganzflächig bzw. in Strukturen mit und/oder ohne Energieeintrag bis zu einer gewünschten Tiefe geätzt werden kann.

Die Ätzpaste wurde z.B. siebgedruckt bzw. mit einem Dispenser (z.B. Nadeldurchmesser von 260 µm) auf die Siliziumoberfläche aufgebracht und 3 min bei 100°C auf einer Heizplatte geätzt. Bei der Erzeugung von Ätzstrukturen mit ca. 1 mm Linienbreite auf einem n-dotierten (100) Siliziumwafer beträgt die ermittelte Äztiefe (in Abhängigkeit von Druck- und Dispensierparametern) 0,3 - 1 µm. Mit der Erhöhung der KOH-Konzentration und der Linienbreite kann die Äztiefe gesteigert werden.

Bei Linienbreiten von 4 mm und KOH-Konzentrationen von 20 - 50 Gew.-% betragen die Ätztiefen 2 - 3  $\mu\text{m}$ .

5 Die erhaltene Ätzpaste ist lagerstabil; leicht zu handhaben und druckfähig. Sie kann mit einem Lösungsmittel, z.B. mit Wasser von der bedruckten Oberfläche oder Schicht bzw. vom Pastenträger (Sieb, Rakel, Schablone, Stempel, Klischee, Patrone usw.) entfernt werden.

10

### Beispiel 2

8,0 g KOH  
26,4 g VE-Wasser  
15 4,0 g N-Methylpyrrolidon  
2,3 g Na-Salz der Carboxymethylcellulose (Finnfix®)

Der Ansatz und die Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrieben.

20

Die Ätzpaste wurde mit einem Dispenser (Nadeldurchmesser 450  $\mu\text{m}$ ) auf die Siliziumoberfläche aufgebracht und 3 min bei 130°C Ätztemperatur geätzt. Bei der Erzeugung von Ätzstrukturen mit ca. 1 mm Linienbreite auf einem n-dotierten (100) Siliziumwafer beträgt die ermittelte Ätztiefe (in Abhängigkeit von Druck- und Dispensierparametern) 0,2 – 1  $\mu\text{m}$ .

25

30

### Beispiel 3

37,8 Gew.-% Wasser  
0,8 Gew.-% Ethanolamin  
50,0 Gew.-% Ethylenglykol  
35 4,7 Gew.-% Tetraethylammoniumhydroxid  
4,7 Gew.-% Tetrapropylammoniumhydroxid

0,3 Gew.-% Gallussäure  
<0,1 Gew.-% Pyrazin  
1,8 Gew.-% Na-Salz der Carboxymethylcellulose (Finnfix®)

5 Der Ansatz und die Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrieben.

10 Die Ätzpaste wurde siebgedruckt bzw. mit einem Dispenser (Nadel-  
durchmesser 450 µm) auf die Siliziumoberfläche aufgebracht und 3 min  
bei 130°C Ätztemperatur geätzt. Die ermittelte Äztiefe beträgt bei Er-  
zeugung von Ätzstrukturen mit 1 mm Linienbreite ca. 200 nm auf einem  
Siliziumwafer.

#### 15 Beispiel 4

39,4 Gew.-% VE-Wasser  
49,3 Gew.-% Ethylenglycol  
4,9 Gew.-% Tetraethylammoniumhydroxid  
4,9 Gew.-% Tetrapropylammoniumhydroxid  
20 1,5 Gew.-% Na-Salz der Carboxymethylcellulose (Finnfix®)

Der Ansatz und die Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrie-  
ben.

25 Die Ätzpaste wurde siebgedruckt bzw. mit einem Dispenser (Nadel-  
durchmesser 450 µm) auf die Siliziumoberfläche aufgebracht und 3 min  
bei 130°C Ätztemperatur geätzt. Die ermittelte Äztiefe beträgt bei Er-  
zeugung von Ätzstrukturen mit 1 mm Linienbreite ca. 300 nm auf einem  
Siliziumwafer.

30

#### Beispiel 5

50 Vol.-% Tetraethylammoniumhydroxid  
20 Vol.-% Ethylendiamin  
35 20 Vol.-% VE-Wasser  
10 Vol.-% Triethylentetraamin

0,25 g Gallussäure  
<0,1 Gew.-% Pyrazin  
3 Gew.-% Xanthan Gum

5 Der Ansatz und die Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Ätzpaste wurde siebgedruckt bzw. mit einem Dispenser (Nadel-  
durchmesser 450  $\mu\text{m}$ ) auf die Siliziumoberfläche aufgebracht und 3 min  
10 bei 100°C Ätztemperatur geätzt. Die ermittelte Äztiefe beträgt bei Er-  
zeugung von Ätzstrukturen mit 4 mm Linienbreite ca. 1  $\mu\text{m}$  auf einem  
Siliziumwafer.

[1] W. Wettling, Phys. Bl. 12 (1997), S.1197-1202

15 [2] J. Horzel, J. Slufzik, J. Nijs, R. Mertens, Proc. 26th IEEE PVSC,  
(1997), S. 139-42

[3] M. Schnell, R. Lüdemann, S. Schäfer, Proc. 16<sup>th</sup> EU PVSEC, (2000),  
S. 1482-85

20 [4] D.S. Ruby, P. Yang, S. Zaidi, S. Brueck, M. Roy, S. Narayanan,  
Proc. 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on PVSEC, (1998), S.  
1460-63

25 [5] US 6,091,021 (2000), D.S. Ruby, W.K. Schubert, J.M. Gee, S.H.  
Zaidi

[6] US 5,871,591 (1999), D.S. Ruby, J.M. Gee, W.K. Schubert

[7] EP 0229915 (1986), M. Bock, K. Heymann, H.-J. Middeke, D. Ten-  
brink

30 [8] WO 00/40518 (1998), M. Luly, R. Singh, C. Redmon, J. Mckown, R.  
Pratt

35 [9] DE 10101926 (2000), S. Klein, L. Heider, C. Zielinski, A. Kübelbeck,  
W. Stockum



[10] A.F. Bogenschütz, Ätzpraxis für Halbleiter, Carl Hanser Verlag,  
München 1967

5

10

15

20

25

30

35

## PATENTANSPRÜCHE

1. Ätzmedium zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten, dadurch gekennzeichnet, dass  
5 das Ätzmedium eine verdickte, alkalische Flüssigkeit ist.
2. Druckfähiges Ätzmedium gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Ätzpaste ist, welche
  - a. mindestens ein Lösungsmittel
  - 10 b. Verdickungsmittel und gegebenenfalls
  - c. Additive wie Entschäumer, Thixotropiemittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittlerenthält,  
und bereits bei Temperaturen von 70 bis 150 °C wirksam ist  
15 und/oder gegebenenfalls durch Energieeintrag aktivierbar ist.
3. Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als ätzende Komponente eine organische oder anorganische Base enthält in einer Konzentration von 2 bis  
20 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 48 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge.
4. Ätzmedium gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es als ätzende Komponente mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Ethanolamin, Ethylendiamin, Tetraalkylammoniumhydroxid enthält oder eines der Gemische Ethylendiamin/Brenzcatechin, Ethanolamin/Gallussäure.  
25
5. Ätzmedium gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Wasser, iso-Propanol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykole, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Glycerin, 1,5  
30 Pentandiol, 2-Ethyl-1-hexanol oder deren Gemische, oder ausgewählt aus der Gruppe Acetophenon, Methyl-2-hexanon, 2-Octanon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon, 1-Methyl-2-  
35

pyrrolidon, Ethylenglycolmonobutylether, Ethylenglycolmonomethylether, Triethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Carbon-säureester wie [2,2-Butoxy-(Ethoxy)]-Ethylacetat, Propylencarbonat als solche oder im Gemisch in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mediums verwendet werden.

6. Ätzmedium gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Hydroxylalkylguar, Xanthan Gum, Cellulose und/oder Ethyl-, Hydroxylpropyl-, Hydroxylethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Natrium-Carboxymethylhydroxylethylcellulose, Homopolymere oder Copolymere auf der Basis funktionalisierter Vinyleinheiten der Acrylsäure, Acrylate, und Alkylmethacrylate ( $C_{10}$ - $C_{30}$ ) einzeln oder im Gemisch in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Ätzmediums enthält.
7. Ätzmedium gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es Additive, ausgewählt aus der Gruppe Entschäumer, Thixotropiemittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, und Haftvermittler in einer Menge von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge enthält.
8. Verfahren zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ätzmedium gemäß den Ansprüchen 1-7 ganzflächig oder gemäß der Ätzstrukturvorlage gezielt nur an den Stellen der Oberfläche, an denen eine Ätzung erwünscht ist, aufgetragen wird und nach einer Einwirkzeit von 30 s bis 5 min wieder entfernt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Ätzmedium bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis

150 °C einwirkt und/oder gegebenenfalls durch Energieeintrag aktiviert wird.

- 5 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Ätzmedium durch Wärmeeinwirkung (IR-Lampe, Heizplatte) aktiviert wird.
- 10 11. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Ätzmedium durch ein Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet- oder manuelles Druckverfahren oder in einer Dispensiertechnik auf die zu ätzende Oberfläche aufgebracht wird.
- 15 12. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Ätzmedium nach erfolgter Ätzung mit einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch abgespült wird.
- 20 13. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-7 in der Photovoltaik, Halbleitertechnik, Hochleistungselektronik sowie zur Herstellung von Photodioden, Schaltkreisen, elektronischen Bauelementen.
- 25 14. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-7 zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten zur Trennung des p-n Übergangs in Solarzellen.
15. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-7 zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten zur Herstellung eines selektiven Emitters für Solarzellen.
- 30 16. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-7 zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten von Solarzellen zur Verbesserung des Antireflexionsverhaltens.
- 35 17. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-7 zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten in einem Verfah-

ren zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und deren Schaltkreisen.

5 18. Verwendung einer Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1-7 zum Ätzen von Siliziumoberflächen und -schichten in einem Verfahren zur Herstellung von Bauelementen der Hochleistungselektronik.

10

15

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08805

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 H01L21/306 H01L31/0236 C09K13/02 C09K13/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01L C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01 83391 A (MERCK PATENT GMBH ;ZIELINSKI CLAUDIA (DE); KLEIN SYLKE (DE); HEIDE) 8 November 2001 (2001-11-08) claims 5,10-15,19-21,24	1-18
Y	EP 0 944 114 A (SIEMENS SOLAR GMBH) 22 September 1999 (1999-09-22) claims 1-16	1-18
X	US 5 688 366 A (ICHINOSE HIROFUMI ET AL) 18 November 1997 (1997-11-18) column 3, line 44 -column 4, line 47	1-12
X	DE 100 14 445 A (WACKER SILTRONIC HALBLEITERMAT) 11 October 2001 (2001-10-11) paragraphs '0007!,'0010!-'0012!	1-7,13, 17
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the International search  <div style="text-align: center;">3 December 2003</div>	Date of mailing of the International search report  <div style="text-align: center;">16/12/2003</div>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <div style="text-align: center;">Werner, H</div>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08805

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 448 637 A (HIRAISHI MASANORI ET AL) 15 May 1984 (1984-05-15) example 6	1-7
X	EP 0 246 536 A (MILES LAB) 25 November 1987 (1987-11-25) claim 7	1-4,7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08805

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0183391	A	08-11-2001	DE 10101926 A1 AU 4251001 A CA 2407530 A1 CN 1426381 T WO 0183391 A1 EP 1276701 A1 JP 2003531807 T US 2003160026 A1	31-10-2001 12-11-2001 25-10-2002 25-06-2003 08-11-2001 22-01-2003 28-10-2003 28-08-2003
EP 0944114	A	22-09-1999	DE 19811878 A1 EP 0944114 A2 JP 2000001792 A US 2002079290 A1 US 6451218 B1	23-09-1999 22-09-1999 07-01-2000 27-06-2002 17-09-2002
US 5688366	A	18-11-1997	JP 3173318 B2 JP 8017789 A	04-06-2001 19-01-1996
DE 10014445	A	11-10-2001	DE 10014445 A1	11-10-2001
US 4448637	A	15-05-1984	JP 1756202 C JP 2045709 B JP 59001680 A JP 58113376 A	23-04-1993 11-10-1990 07-01-1984 06-07-1983
EP 0246536	A	25-11-1987	US 4686065 A AT 91707 T AU 574020 B2 AU 7333187 A BR 8702627 A CA 1270718 A1 DE 3786595 D1 EP 0246536 A2 JP 1758431 C JP 4050360 B JP 62280300 A MX 167002 B PT 84921 A , B	11-08-1987 15-08-1993 23-06-1988 26-11-1987 23-02-1988 26-06-1990 26-08-1993 25-11-1987 20-05-1993 14-08-1992 05-12-1987 22-02-1993 01-06-1987



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08805

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01L21/306 H01L31/0236 C09K13/02 C09K13/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01L C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01 83391 A (MERCK PATENT GMBH ;ZIELINSKI CLAUDIA (DE); KLEIN SYLKE (DE); HEIDE) 8. November 2001 (2001-11-08) Ansprüche 5,10-15,19-21,24	1-18
Y	EP 0 944 114 A (SIEMENS SOLAR GMBH) 22. September 1999 (1999-09-22) Ansprüche 1-16	1-18
X	US 5 688 366 A (ICHINOSE HIROFUMI ET AL) 18. November 1997 (1997-11-18) Spalte 3, Zeile 44 -Spalte 4, Zeile 47	1-12
X	DE 100 14 445 A (WACKER SILTRONIC HALBLEITERMAT) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) Absätze '0007!', '0010!'-'0012!	1-7, 13, 17
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

3. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Werner, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 448 637 A (HIRAISHI MASANORI ET AL) 15. Mai 1984 (1984-05-15) Beispiel 6	1-7
X	EP 0 246 536 A (MILES LAB) 25. November 1987 (1987-11-25) Anspruch 7	1-4, 7

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patenzzichen

PCT/EP 03/08805

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0183391	A	08-11-2001	DE	10101926 A1	31-10-2001
			AU	4251001 A	12-11-2001
			CA	2407530 A1	25-10-2002
			CN	1426381 T	25-06-2003
			WO	0183391 A1	08-11-2001
			EP	1276701 A1	22-01-2003
			JP	2003531807 T	28-10-2003
			US	2003160026 A1	28-08-2003
EP 0944114	A	22-09-1999	DE	19811878 A1	23-09-1999
			EP	0944114 A2	22-09-1999
			JP	2000001792 A	07-01-2000
			US	2002079290 A1	27-06-2002
			US	6451218 B1	17-09-2002
US 5688366	A	18-11-1997	JP	3173318 B2	04-06-2001
			JP	8017789 A	19-01-1996
DE 10014445	A	11-10-2001	DE	10014445 A1	11-10-2001
US 4448637	A	15-05-1984	JP	1756202 C	23-04-1993
			JP	2045709 B	11-10-1990
			JP	59001680 A	07-01-1984
			JP	58113376 A	06-07-1983
EP 0246536	A	25-11-1987	US	4686065 A	11-08-1987
			AT	91707 T	15-08-1993
			AU	574020 B2	23-06-1988
			AU	7333187 A	26-11-1987
			BR	8702627 A	23-02-1988
			CA	1270718 A1	26-06-1990
			DE	3786595 D1	26-08-1993
			EP	0246536 A2	25-11-1987
			JP	1758431 C	20-05-1993
			JP	4050360 B	14-08-1992
			JP	62280300 A	05-12-1987
			MX	167002 B	22-02-1993
			PT	84921 A ,B	01-06-1987